47

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. ADOLPHE WURTZ,

DOYEN DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1867

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. Adolphe WURTZ,

DOYEN DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS.

CHIMIE MINÉRALE.

I.

Analyse du gaz de l'éclairage.

(Tourdes, Relation médico-légale des asphyxies par le gaz de l'éclairage; Strasbourg, 1841. — Orfila, Traité de Médecine légale, tome III, pages 841 et 842.)

II.

Recherches sur la constitution de l'acide hypophosphoreux.

(Annalen der Chemie und Pharmacie, tome XLIII, page 318. — Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome VII, page 35.)

Dulong, l'auteur de la découverte de l'acide hypophosphoreux, avait attribué à cet acide la composition Ph^3O^4, tandis que M. H. Rose le regardait comme formé de PhO. On savait par les travaux de ces chi-

mistes que tous les hypophosphites dégagent de l'hydrogène phosphoré à une température élevée, circonstance qui indique qu'ils retiennent les éléments de l'eau jusqu'au moment où ils se décomposent.

Cette eau n'avait jamais été dosée avec exactitude.

Pour éclaircir les points encore douteux de l'histoire de l'acide hypophosphoreux et de ses sels, j'ai entrepris l'analyse des hypophosphites de chaux, de baryte et de plomb. Ces sels renferment, indépendamment de l'eau de cristallisation, 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène, qui ne s'en dégagent jamais sous forme d'eau. J'ai émis l'opinion que cet oxygène et cet hydrogène font partie des éléments de l'acide hypophosphoreux lui-même, et que cet acide renferme un radical formé de phosphore et d'hydrogène. J'ai constaté, en outre, que lorsqu'on chauffe les sels de cuivre avec un excès d'acide hypophosphoreux, il se dégage de l'hydrogène.

Je pense que le point de vue que j'avais énoncé dans ce premier Mémoire était exact, et qu'aujourd'hui, après un quart de siècle, il sert de base aux idées qui ont cours dans la science sur la constitution de l'acide hypophosphoreux.

III.

Sur l'hydrure de cuivre.

(Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome XI, page 250.)

A l'occasion de recherches sur l'acide hypophosphoreux, j'ai eu la bonne fortune de découvrir une combinaison de cuivre et d'hydrogène.

Le fait du dégagement de l'hydrogène dans la réduction des sels de cuivre par l'acide hypophosphoreux ayant été contesté par M. H. Rose, il m'a paru nécessaire de répéter mes expériences sur ce point. J'ai confirmé mes premiers résultats et j'ai fait voir que M. H. Rose avait employé un excès de sel de cuivre, ce qui modifie essentiellement les ditions et le sens de la réaction. J'ai observé en outre que, lorsque le sulfate de cuivre se réduit en présence d'un excès d'acide hypophosphoreux à une basse température, l'hydrogène, au lieu de se dégager, se porte sur le cuivre pour former un véritable hydrure Cu^2H^2 ($Cu = 63,5$).

M. Poggendorff l'a obtenu depuis par l'électrolyse du sulfate de cuivre (*Annalen der Physik und Chemie*, tome XXXV, page 337).

L'acide chlorhydrique et l'hydrure de cuivre se décomposent mutuellement, avec dégagement d'hydrogène et formation de chlorure cuivreux. Cette expérience présente un intérêt théorique sur lequel j'ai appelé l'attention des chimistes dans mon Mémoire sur les radicaux organiques (page 14). J'ajouterai que M. Chiozza s'est servi de l'hydrure de cuivre pour transformer le chlorure d'acétyle en hydrure d'acétyle ou aldéhyde.

On ne connait qu'un très-petit nombre de combinaisons de métaux avec l'hydrogène. L'existence bien démontrée de l'hydrure de cuivre constitue donc un fait rare dont l'intérêt est augmenté par les curieuses propriétés de ce corps.

IV.

Recherches sur la constitution des acides du phosphore.

(Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome XVI, page 190.)

Pour fixer la constitution d'un acide minéral ou organique, il importe avant tout d'étudier les sels et les éthers qu'il peut former. C'est ce que j'ai fait dans ce travail pour les acides hypophosphoreux et phosphoreux.

Je donne d'abord les analyses d'un grand nombre d'hypophosphites, et je constate que tous ces sels renferment, indépendamment de l'eau de cristallisation, les éléments d'une molécule d'eau, qu'on ne parvient pas à en dégager sous cette forme. Ces résultats étaient conformes à ceux que j'avais obtenus antérieurement, et sont venus prêter un nouvel appui aux idées que j'avais émises. Encore aujourd'hui ces idées me paraissent l'expression de la vérité. En effet, nous pouvons très-bien nous représenter l'acide hypophosphoreux comme renfermant un groupe PhH^2 combiné à 1 atome d'oxygène et à 1 atome d'oxhydryle. Le phosphore y serait triatomique et échangerait deux atomicités avec les deux atomes d'hydrogène, une troisième avec l'atome d'oxygène, dont

la seconde atomicité serait saturée par l'oxhydryle. Ce point de vue est exprimé par la formule

$$HO\text{-}O\text{-}\overset{\prime\prime\prime}{Ph}H^2.$$

La seconde partie de ce travail est consacrée à l'étude de l'acide phosphoreux et des phosphites.

J'ai démontré que l'acide phosphoreux cristallisé renferme 1 atome de phosphore, 3 atomes d'oxygène et 3 atomes d'hydrogène, ou, dans le langage d'alors, 3 équivalents d'eau; l'analyse d'un grand nombre de phosphites m'a prouvé que 2 équivalents seulement de cette eau peuvent être remplacés par une base fixe. J'en ai conclu que le troisième équivalent est de l'eau de constitution, et que l'acide phosphoreux est un acide bibasique.

Aujourd'hui on exprimerait ce point de vue en disant que l'acide phosphoreux est un acide triatomique et bibasique. Il renferme trois groupes oxhydryles qui saturent les trois atomicités du phosphore. Deux des oxhydryles sont acides, le troisième est alcoolique. Il résulte, en effet, des expériences de M. Mentchutkine qu'un atome d'hydrogène peut être remplacé dans l'acide phosphoreux par de l'acétyle. C'est l'hydrogène alcoolique. J'aurai l'occasion d'exposer plus loin les faits à l'occasion desquels j'ai introduit dans la science la distinction que je fais ici entre l'atomicité et la basicité des acides.

Je décris, dans la troisième partie de ce Mémoire, diverses combinaisons éthérées de l'acide phosphoreux.

V.

Recherches sur l'acide sulfophosphorique et sur le chloroxyde de phosphore.

(Comptes rendus, tome XXIV, page 288. — Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome XX, page 472.)

Ce Mémoire comprend la description de deux nouveaux composés du phosphore. L'acide sulfophosphorique a été obtenu par l'action des alcalis sur le chlorosulfure de phosphore de Sérullas. C'est un acide tri-

basique qu'on peut envisager comme de l'acide phosphorique dont 1 atome d'oxygène a été remplacé par 1 atome de soufre. On a décrit depuis d'autres acides sulfurés du phosphore. Quant à l'oxychlorure de phosphore, je l'ai découvert en traitant le perchlorure par une petite quantité d'eau. Il se dégage du gaz chlorhydrique et il se forme un liquide particulier qui bout à 110 degrés et dont la composition est représentée par la formule $PhOCl^3$. C'est du perchlorure dans lequel 2 atomes de chlore sont remplacés par 1 atome d'oxygène.

MM. Cahours et Gerhardt ont reconnu depuis que le chloroxyde de phosphore prend naissance lorsqu'on fait réagir le perchlorure sur un grand nombre de substances organiques oxygénées, telles que les aldéhydes, les acides, etc. Entre les mains de Gerhardt le chloroxyde est devenu un agent fort utile pour la préparation des acides organiques anhydres.

VI.

Synthèse du chlorure de thionyle.

(Comptes rendus, tome LXII, page 460 ; 1866.)

On sait, par les expériences de M. H. Schiff, qu'en traitant l'anhydride sulfureux par le perchlorure de phosphore il se forme de l'oxychlorure et un liquide volatil, incolore, fortement réfringent, qui a reçu le nom de *chlorure de thionyle*. Ce corps renferme $SOCl^2$. L'eau le décompose en gaz sulfureux et en acide chlorhydrique. Je l'ai obtenu en combinant directement le soufre avec l'anhydride hypochloreux

$$S + Cl^2O = SOCl^2.$$

Cette réaction me semble intéressante, en démontrant que l'anhydride hypochloreux est capable de se fixer, par addition directe, sur certains corps, comme font l'acide hypochloreux et le peroxyde d'hydrogène.

CHIMIE ORGANIQUE GÉNÉRALE.

VII.

Note sur la formation de l'uréthane par l'action du chlorure de cyanogène gazeux sur l'alcool.

(Comptes rendus, tome XXII, page 503.)

VIII.

Mémoire sur les combinaisons du cyanogène.

(Comptes rendus, tome XXIX, page 436, et Journal de Pharmacie, tome XX, page 14.)

Je démontre dans ce Mémoire : 1° qu'il se forme de l'acide cyanurique lorsque l'urée fondue est exposée à l'action du chlore ; 2° que le premier produit de l'action du chlore sur l'acide prussique aqueux est un liquide fort volatil et fort irritant, combinaison peu stable ou mélange de chlorure de cyanogène et d'acide cyanhydrique, qui se transforme, sous l'influence du chlore sec, en perchlorure solide et en acide chlorhydrique; 3° que l'oxyde de mercure, en réagissant sur ce liquide, le transforme en un chlorure de cyanogène liquide, bouillant à + 16 degrés et se prenant à — 7 degrés en une masse cristalline formée par de longues aiguilles transparentes. J'avais pensé d'abord que ce corps liquide représentait le chlorure deux fois condensé Cy^2Cl^2; mais ayant pris la densité de vapeur de ce produit, j'ai reconnu que sa composition était exprimée par la formule simple $CyCl$ (*Journal de Pharmacie*, tome XX, page 18). Cette formule a été vérifiée depuis par M. Salet.

IX.

Note sur l'éther cyanurique et sur le cyanurate de méthylène.

(Comptes rendus, tome XXVI, page 368.)

Je décris dans cette Note le mode de préparation et quelques propriétés des éthers cyanuriques, et je fais voir que ces éthers renferment trois groupes alcooliques, et j'envisage en conséquence l'acide cyanurique comme un acide tribasique. Je rappelle qu'à cette époque la distinction entre le basicité et l'atomicité des acides n'était pas encore établie.

X.

Recherches sur les éthers cyaniques et leurs dérivés.

(Comptes rendus, tome XXVII, page 241.)

Mes recherches sur les éthers cyanuriques m'ont conduit à la découverte des éthers cyaniques (cyanate d'éthyle et cyanate de méthyle). Je les prépare en distillant un mélange de cyanate de potasse avec du sulfovinate ou du sulfométhylate de la même base.

Je fais voir que ces éthers mis en présence de l'ammoniaque en fixent les éléments, qu'ils se dédoublent au contact de l'eau, et que dans ces circonstances il se forme des corps qui offrent des rapports remarquables de composition et de propriétés avec l'urée. Ce sont là les premières indications relatives aux urées composées.

XI.

Sur l'amyluréthane.

(Journal de Pharmacie, 2[e] série, tome XVII, page 79.)

J'ai constaté que l'amyluréthane, que M. Medlock a obtenue en faisant réagir l'ammoniaque sur le chloroxycarbonate d'amyle, prend

aussi naissance dans la réaction du chlorure de cyanogène sur l'alcool amylique.

XII.

Mémoire sur les ammoniaques composées.

(Comptes rendus, tome XXVIII, page 223; ibid., page 323; tome XXIX, page 169; ibid., page 203; ibid., page 186. — Annales de Chimie et de Physique, 3ᵉ série, tome XXX, page 443.)

Ce Mémoire comprend la description d'une classe d'alcaloïdes qu'on peut envisager comme dérivant de l'ammoniaque par la substitution d'un radical organique à 1 équivalent d'hydrogène (1). Je les ai obtenus en décomposant par la potasse les éthers cyanuriques et cyaniques : il se forme du carbonate de potasse et il se dégage une ammoniaque à radical d'alcool. A l'aide de ce procédé j'ai d'abord préparé la méthylamine, l'éthylamine et l'amylamine. Plus tard j'ai ajouté à cette série la butylamine. Les formules suivantes indiquent la composition de ces corps et leurs relations avec l'ammoniaque :

$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,$	$\left.\begin{matrix}CH^3\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,$	$\left.\begin{matrix}C^4H^9\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,$	$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\\H\end{matrix}\right\}Az.$
Ammoniaque.	Méthylamine.	Éthylamine.	Butylamine.	Amylamine.

Le premier de ces alcaloïdes est gazeux à la température ordinaire; les autres constituent des liquides très-volatils. Tous ont des propriétés qui rappellent celles de l'ammoniaque à un tel point qu'il est facile de con-

(1) Il n'est pas inutile de faire observer que, dans la première communication que j'ai faite sur les ammoniaques composées, j'ai déjà indiqué cette manière d'envisager leur constitution. Voici comme je m'exprimais (*Comptes rendus*, tome XXVIII, page 224, 12 février 1849) :

« Les combinaisons C^2H^5Az et C^4H^7Az ($C = 6$, $H = 1$) peuvent être envisagées comme de l'éther méthylique, dans lequel l'équivalent d'oxygène serait remplacé par un équivalent d'amidogène AzH^2, ou comme *de l'ammoniaque dans laquelle un équivalent d'hydrogène est remplacé par du méthylium* C^2H^3 *ou de l'éthylium* C^4H^5. »

fondre ces corps. Cette analogie de propriétés établit le lien le plus intime entre ces alcaloïdes et l'ammoniaque. De là le nom d'ammoniaques composées qui a été généralement accepté par les chimistes.

Cette découverte a été accueillie avec une grande faveur et je ne pense pas que le temps l'ait amoindrie. D'une part elle a donné une vive impulsion aux recherches sur les bases artificielles. De l'autre elle a servi de fondement aux idées théoriques sur le type ammoniaque. En effet, l'analogie de ces bases avec l'ammoniaque est telle, qu'elle impose en quelque sorte à l'esprit l'idée d'une structure atomique semblable.

On sait que depuis la découverte de ces alcaloïdes les méthodes qui servent à les préparer se sont multipliées. L'une d'elles, indiquée par M. Hofmann quelques mois après ma première publication, consiste à traiter par l'ammoniaque les bromures ou les iodures des radicaux alcaloïques. Entre les mains de cet éminent chimiste, elle est devenue l'instrument de développements très-étendus et très-remarquables.

XIII.

Note concernant l'action de la potasse sur la caféine.

(Comptes rendus, tome XXXI, page 9.)

La caféine dégage de la méthylamine lorsqu'on la fond avec la potasse caustique. Soumise à l'action du chlore, elle donne entre autres produits une base que M. Rochleder a nommée *formyline*. Je fais voir que la formyline est identique à la méthylamine.

XIV.

Recherches sur les urées composées.

(Comptes rendus, tome XXXII, page 414.)

Parmi les séries que l'on peut préparer avec les ammoniaques composées, une des plus intéressantes me paraît être celle des urées composées.

Ces substances prennent naissance par l'action de l'acide cyanique sur les ammoniaques composées. J'ai démontré que le cyanate de méthyl-amine se transforme en méthylurée, dans les circonstances où nous voyons le cyanate d'ammoniaque se convertir en urée ordinaire. Un autre moyen d'obtenir les urées composées consiste à traiter les éthers cyaniques par l'ammoniaque ou par les ammoniaques composées. Ce dernier procédé m'a permis de préparer une grande variété de nouvelles urées, parmi lesquelles je citerai la méthylurée, l'éthylurée, l'amylurée, la diméthylurée, la diéthylurée, la méthyléthylurée, la phényléthylurée, etc., enfin la triméthylurée. Tous ces corps ont une constitution très-simple; ils dérivent de l'urée par la substitution de 1, de 2 ou de 3 équivalents d'un radical organique à 1, 2, ou 3 atomes d'hydrogène.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(CO)''\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2,}_{\text{Urée.}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}(CO)''\\ CH^3.H\\ H^2\end{matrix}\right\} Az,}_{\text{Méthylurée.}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}(CO)''\\ C^2H^5.H\\ H^2\end{matrix}\right\} Az,}_{\text{Éthylurée.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(CO)''\\ (CH^3)^2\\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2,}_{\text{Diméthylurée.}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}(CO)''\\ (C^2H^5)^2\\ H^2\end{matrix}\right\} Az,}_{\text{Diéthylurée.}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}(CO)''\\ (C^2H^5)^3\\ H\end{matrix}\right\} Az,}_{\text{Triéthylurée.}} \quad \text{etc.}$$

Lorsqu'on traite le cyanate de méthyle ou d'éthyle par l'eau, il se dégage du gaz carbonique et il se forme de la diméthylurée ou de la diéthylurée qui m'ont paru isomériques avec les corps résultant de l'action de la méthylamine ou de l'éthylamine sur les éthers méthylcyanique ou éthylcyanique. L'analogie de constitution que l'on remarque entre ces corps et l'urée se traduit par une analogie de propriétés. Tous sont neutres et solubles dans l'eau. Ils se combinent avec l'acide nitrique. La solution concentrée de méthylurée précipite par les acides nitrique et oxalique, comme le fait la solution de l'urée elle-même, etc.

XV.

Sur un nouveau mode de formation de l'éther carbonique.

(Comptes rendus, tome XXXII, page 595.)

L'éther carbonique est un des produits de l'action du chlorure de cyanogène sur l'alcool aqueux.

XVI.

Sur les dédoublements des éthers cyaniques.

(Comptes rendus, tome XXXVII, page 180. — Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome XLII, page 43.)

Sur la théorie des amides.

(Comptes rendus, tome XXXVII, pages 246 et 357.)

Après avoir étudié et décrit dans des publications antérieures les métamorphoses que subissent les éthers cyaniques sous l'influence de l'eau, des ammoniaques et des alcalis fixes, j'ai examiné l'action qu'ils exercent sur les acides et sur les alcools. En réagissant sur les acides, l'éther cyanique donne naissance à de véritables amides. J'ai obtenu à l'aide de ce procédé et j'ai décrit, dans mon Mémoire, l'éthylacétamide, l'éthyldiacétamide et l'éthylformiamide. L'action des éthers cyaniques sur les alcools donne naissance à des corps qui se rattachent à l'uréthane. J'ai ainsi préparé l'éthyluréthane.

En discutant la constitution des amides, je développe l'opinion qu'on peut rapporter ces sortes de composés au type eau aussi bien qu'au type ammoniaque.

XVII.

Sur l'alcool butylique.

(Comptes rendus, tome XXXV, page 310, et tome XXXIX, page 335. — Annales de Chimie et de Physique, 3ᵉ série, tome XLII, page 129; 1852.)

Ce Mémoire a pour objet la description d'un nouvel alcool et de ses principales combinaisons. Cet alcool correspond à l'acide butyrique comme l'alcool ordinaire correspond à l'acide acétique. De là le nom d'alcool butylique. Il existe tout formé dans certains échantillons d'huile de pommes de terre ou de betteraves, dont on peut le séparer par la distillation fractionnée.

J'ai décrit, pour effectuer rapidement ces sortes d'opérations, un appareil à boules qui a été souvent employé depuis.

La découverte d'un nouvel alcool offrait un véritable intérêt, car le nombre de ces corps était restreint à cette époque. J'ai décrit dans ce travail une nouvelle méthode d'éthérification. Elle consiste à préparer les éthers composés en faisant réagir les éthers iodhydriques sur les sels d'argent secs. Cette *méthode des sels d'argent* a été employée depuis avec succès par divers chimistes; elle a servi en particulier à la préparation des éthers allyliques, etc. (1). Je m'en suis servi plus tard pour la synthèse des glycols, pour la formation artificielle de la glycérine et pour la préparation des pseudo-alcools.

XVIII.

Théorie des combinaisons glycériques.

(Annales de Chimie et de Physique, 3ᵉ série, tome XLIII, page 492; 1855.)

J'envisage dans cette Note la glycérine comme un alcool triatomique dont la constitution serait exprimée par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3,$$

(1) Hofmann et Cahours, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, tome XLVIII, page 288.

qui indique l'existence, dans la glycérine, d'un radical $(C^3H^5)'''$ capable de se substituer à 3 atomes d'hydrogène. Je cherche à expliquer la nature tribasique de ce radical, en rappelant qu'il dérive du propyle (C^3H^7) monoatomique par la perte de 2 atomes d'hydrogène. C'est là l'origine de la théorie des radicaux polyatomiques, dont l'atomicité dépend du nombre d'atomes d'hydrogène qui leur manque pour arriver à la saturation.

Cette Note a été le point de départ de mes travaux sur la synthèse d'alcools polyatomiques.

XIX.

Sur une nouvelle classe de radicaux organiques.

(Comptes rendus, tome XL, page 1285. — Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome XLIV, page 275.)

J'ai entrepris ce travail dans le but d'éclairer une question théorique qui a été vivement débattue et qui offre un sérieux intérêt. Les radicaux méthyle, éthyle, etc., dont les chimistes admettent l'existence dans les alcools et dans les éthers, ont été isolés, comme on sait, par MM. Frankland et Kolbe. Ont-ils à l'état libre le poids moléculaire qu'ils affectent dans leurs combinaisons et qui est représenté par 1 volume (1), ou leur molécule se double-t-elle, au moment où ils sont mis en liberté, de manière à correspondre à 2 volumes? J'ai adopté l'opinion qui consiste à admettre que leur molécule se double. Voici l'argument et les preuves expérimentales que j'ai apportées dans le débat. Si l'éthyle est une molécule double $(C^2H^5)^2$ formée de deux groupes éthyliques intimement unis, on doit pouvoir remplacer un de ces groupes par un autre groupe alcoolique, tel que le butyle, et il doit exister par conséquent une classe de radicaux dont chacun renferme deux groupes alcooliques différents.

Ces radicaux mixtes existent en effet, et je les ai obtenus par deux méthodes distinctes. La première consiste à traiter par le sodium un

(1) $H^2O = 2$ vol.

mélange de deux éthers iodhydriques; la seconde à soumettre à l'électrolyse un mélange d'acides gras volatils unis à la potasse. J'ai obtenu ainsi les radicaux mixtes suivants : l'éthyle-butyle, l'éthyle-amyle, le butyle-amyle et le butyle-caproyle. Les propriétés de ces hydrogènes carbonés ne montrent une harmonie réelle avec celle des radicaux ordinaires éthyle, butyle, amyle, etc., qu'à la condition qu'on envisage ces derniers comme des molécules doubles.

Dans tous ces carbures d'hydrogène, l'union des deux groupes alcooliques est tellement intime, qu'on ne parvient plus à les dissocier. Nous dirions aujourd'hui que ces groupes alcooliques, en se combinant l'un à l'autre, se soudent par le carbone. De fait ce sont là des synthèses, et des synthèses rationnelles que la théorie prévoit et explique.

J'ajoute que les méthodes indiquées permettent la préparation d'un très-grand nombre de carbures d'hydrogène et offrent par conséquent une grande généralité. Récemment l'une d'elles a été appliquée avec le plus grand succès par MM. Fittig et Tollens à la préparation artificielle de divers carbures aromatiques. Ainsi, le toluène a été obtenu en faisant chauffer avec du sodium un mélange de benzine bromée et d'iodure de méthyle.

En terminant ce Mémoire, je développe divers points de vue qui découlent de l'analogie des corps simples avec les radicaux organiques. J'appuie sur l'idée que l'hydrogène libre est une molécule double comme l'éthyle libre; que certains éléments de la chimie minérale sont comparables, en ce qui concerne leur pouvoir de substitution, aux radicaux polyatomiques de la Chimie organique.

Je qualifie le phosphore et l'azote de *radicaux tribasiques*. Des idées analogues avaient déjà été énoncées par M. Odling; elles se sont fortifiées par le développement de la théorie des radicaux polyatomiques que mes travaux sur les glycols ont introduits dans la science.

XX.

Sur un nouveau mode de formation de l'éther et de ses homologues.

(Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome XLVI, page 222.)

L'iodure d'éthyle réagit vivement sur l'oxyde d'argent sec en formant de l'iodure d'argent et de l'éther. Un mélange d'iodure d'éthyle et d'iodure de méthyle donne dans ces circonstances l'éther éthylméthylique de M. Williamson.

XXI.

Recherches sur l'aldéhyde et sur le chlorure d'acétyle.

(Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome XLIX, page 58.)

Voulant rechercher si le chloral est réellement un produit de substitution de l'aldéhyde, j'ai soumis ce dernier corps à l'action du chlore. J'ai obtenu du chlorure d'acétyle et des produits chlorés différents du chloral. Le chlorure d'acétyle lui-même a donné sous l'influence du chlore du chlorure d'acétyle monochloré que l'eau décompose en acide chlorhydrique et en acide monochloracétique.

XXII.

Sur le glycol ou alcool diatomique.

(Comptes rendus, tome XLIII, page 199; 1856.)

Pour former des éthers composés, l'alcool prend un équivalent d'acide; d'un autre côté il résulte des recherches de M. Berthelot que, pour former les corps gras naturels, la glycérine se combine à 3 équivalents d'un acide monobasique; dès lors il m'a semblé qu'il devait exister entre l'alcool et la glycérine des composés alcooliques capables

de se combiner à 2 équivalents d'acide pour former des éthers neutres. L'expérience est venue réaliser cette prévision. J'ai réussi à former par synthèse un alcool diatomique que j'ai désigné sous le nom de *glycol*. La méthode que j'ai employée consiste à traiter l'iodure d'éthylène par l'acétate d'argent sec. Il se forme un diacétate éthylénique, ou glycol diacétique, que la potasse dédouble en glycol et en acétate alcalin.

A l'état de pureté, le glycol est un liquide incolore, sirupeux, doué d'une saveur sucrée, bouillant vers 195 degrés, miscible en toutes proportions à l'eau et à l'alcool. Sa composition est représentée par celle de l'alcool, plus 1 atome d'oxygène.

XXIII.

Sur l'acétal et sur les glycols.

(Comptes rendus, tome XLIII, page 478. — Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome XLVIII, page 370.)

La science ne possédait que des données incertaines sur la constitution de l'acétal, lorsque j'ai émis l'opinion que cette substance pouvait se rattacher au glycol. La composition de l'acétal ne diffère en effet de celle du glycol que par la substitution de deux groupes éthyliques à 2 atomes d'hydrogène

$$\underbrace{(C^{2''}H^4)\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right\}}_{\text{Glycol.}}, \quad \underbrace{(C^{2''}H^4)\left\{\begin{matrix} O.C^2H^5 \\ O.C^2H^5 \end{matrix}\right\}}_{\text{Acétal.}}.$$

Je démontre dans ce premier Mémoire : 1° que l'acétal renferme en effet deux groupes éthyliques; 2° qu'on peut remplacer un de ces groupes par du méthyle, de manière à obtenir un composé mixte placé entre le méthylal et l'acétal.

$$\underbrace{(C^{2''}H^4)\left\{\begin{matrix} O.CH^3 \\ O.CH^3 \end{matrix}\right\}}_{\text{Méthylal.}}, \quad \underbrace{(C^{2''}H^4)\left\{\begin{matrix} O.CH^3 \\ O.C^2H^5 \end{matrix}\right\}}_{\text{Acétal mixte.}}, \quad \underbrace{(C^{2''}H^4)\left\{\begin{matrix} O.C^2H^5 \\ O.C^2H^5 \end{matrix}\right\}}_{\text{Acétal.}}.$$

Telles sont, en effet, les formules qui expriment la constitution de l'acétal. Seulement l'expérience m'a démontré plus tard que le radical de l'acétal n'est point l'éthylène, mais un isomère de ce carbure d'hydrogène que M. Lieben a nommé *éthylidène*.

En substituant dans le glycol deux groupes éthyliques à 2 atomes d'hydrogène, on obtient un isomère de l'acétal.

En terminant j'indique l'existence de deux glycols nouveaux, dont l'un, le propylglycol, dérive par synthèse du gaz propylène, et l'autre, l'amylglycol, de l'amylène. Ces faits permettent de généraliser les réactions sur lesquelles repose la formation synthétique du glycol. On peut les exprimer ainsi : Certains hydrogènes carbonés se combinant directement à 2 équivalents de brome, on peut substituer à chacun de ces équivalents le groupe HO, ou, ce qui revient au même, on peut transformer un hydrogène carboné en un glycol, en y ajoutant les éléments de 1 molécule d'eau plus 1 atome d'oxygène. De fait, M. Carius a réalisé depuis la synthèse du glycol par l'union directe du gaz éthylène et de l'eau oxygénée.

XXIV.

Sur la formation artificielle de la glycérine.

(Comptes rendus, tome XLIV, page 780, et tome XLV, page 248. — Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome LI, page 94.)

J'ai essayé d'appliquer à la formation artificielle de la glycérine les procédés qui m'avaient réussi pour la synthèse des glycols.

La glycérine n'a été préparée jusqu'ici qu'en saponifiant des corps gras naturels ou artificiels. J'ai réussi à la préparer au moyen de l'iodure d'allyle. Soumis à l'action du brome, cet iodure en fixe 3 équivalents pour former du tribromure d'allyle. Cette dernière substance, en réagissant sur l'acétate d'argent, forme de la triacétine avec laquelle on obtient facilement la glycérine. L'expérience que je décris dans ce Mémoire consiste donc à régénérer de la glycérine avec l'iodure d'allyle, produit de la décomposition et de la transformation complète de la glycérine. Remonter de la série allylique à la série glycérique, c'est en réalité former la glycérine artificiellement et par voie synthétique.

XXV.

Sur quelques bromures d'hydrogènes carbonés.

(Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome LI, page 94.)

Je fais connaître dans cette Note le mode de préparation et les propriétés de divers bromures d'hydrogènes carbonés, tels que le bromure d'éthylène bromé, le bromure de propylène bromé, le tribromure d'allyle, etc.

XXVI.

Mémoire sur la constitution et sur la vraie formule de l'acide oxalique.

(Comptes rendus, tome XLIV, page 1306.)

Dans ce Mémoire je décris les produits d'oxydation du glycol.

Lorsque cette substance est soumise à l'action de l'acide nitrique, elle se transforme en deux acides, l'acide glycolique et l'acide oxalique. Les relations de composition que l'on constate entre ces acides et le glycol sont d'une nature analogue à celles qui existent entre l'acide acétique et l'alcool. L'acide oxalique est un des produits de l'oxydation régulière du glycol. Il résulte de la substitution de 2 atomes d'oxygène à 4 atomes d'hydrogène dans le radical du glycol :

$$\underbrace{(C^2\overset{''}{H}{}^4)\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right\}}_{\text{Glycol.}}, \quad \underbrace{(C^2\overset{''}{O}{}^2)\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide oxalique.}}.$$

XXVII.

Note sur la liqueur des Hollandais.

(Comptes rendus, tome XLV, page 228.)

Le glycol soumis à l'action du perchlorure de phosphore donne la liqueur des Hollandais; cette substance peut donc être envisagée comme

un éther chlorhydrique du glycol. Il existe entre elle et le glycol des relations de composition analogues à celles que l'on constate entre l'éther chlorhydrique et l'alcool.

XXVIII.

Sur le propylglycol.

(Comptes rendus, tome XLV, page 306.)

Ce corps a été obtenu en faisant réagir 1 équivalent de bromure de propylène sur 2 équivalents d'acétate d'argent. Il se forme ainsi du propylglycol diacétique que la potasse dédouble en acétate et en propylglycol.

Le propylglycol est un liquide visqueux, sucré, bouillant vers 192 degrés, miscible en toutes proportions à l'eau et à l'alcool. Lorsqu'on le soumet, en présence du noir de platine, à l'action lente de l'air, il s'oxyde et se transforme en acide lactique. Cette réaction est tout à fait analogue à celle par laquelle l'alcool ordinaire se convertit en acide acétique. On peut donc dire que le propylglycol est l'alcool de l'acide lactique.

Je ferai remarquer, en terminant, que l'acide lactique a été obtenu dans cette réaction par synthèse à l'aide du gaz propylène.

XXIX.

Note sur l'acide caproïque.

(Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome LI, page 358.)

J'ai constaté que l'acide caproïque obtenu artificiellement par l'action de la potasse sur le cyanure d'amyle est doué du pouvoir rotatoire : propriété qui semble indiquer que le groupe amyle a passé intact du cyanure d'amyle dans l'acide lui-même. Cet acide peut donc être envisagé comme de l'acide formique dans lequel l'hydrogène du radical formyle a été remplacé par de l'amyle

$$\underbrace{COH.OH}_{\text{Acide formique.}}, \quad \underbrace{CO(C^5H^{11}).O}_{\text{Acide caproïque.}}$$

Cette constitution est, en effet, celle qu'on attribue encore aujourd'hui à l'acide caproïque; mais l'argument peut être contesté. Il y a une quinzaine d'années on admettait, sur l'autorité de M. Biot, que l'alcool amylique en se transformant en acide valérique perdait son pouvoir rotatoire. Or il paraît, d'après des expériences récentes de M. Frankland, qu'il existe un acide valérique actif. S'il en est ainsi, le fait que l'acide caproïque est doué du pouvoir rotatoire ne prouve pas rigoureusement qu'il renferme un groupe amylique intact.

XXX.

Sur les éthers du glycol.

(Comptes rendus, tome XLVII, page 346; 1858.)

Je décris dans cette Note deux dérivés éthylés du glycol, savoir :

Un glycol monoéthylé.... $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\ C^2H^5.H\end{matrix}\right\}O^2$,

Et un glycol diéthylé..... $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2$.

J'annonce que le diéthylglycol diffère, par son point d'ébullition, de l'acétal, avec lequel il est non pas identique, comme je l'avais d'abord présumé, mais simplement isomérique.

En étudiant l'action du chlorure de zinc sur le glycol, je constate la formation de l'aldéhyde.

XXXI.

Note sur l'amyglycol.

(Comptes rendus, tome XLVI, page 244; 1858.)

J'indique dans cette Note la préparation et les principales propriétés du glycol amylénique. Je l'ai obtenu en faisant réagir le bromure d'amylène sur l'acétate d'argent, et en saponifiant par la potasse l'acétate amylénique ainsi obtenu. L'existence de ce composé et celle du butyl-

glycol que j'annonce me permet d'affirmer que les glycols sont une classe de corps très-nombreuse, et qu'à chaque alcool monoatomique doit correspondre un glycol.

Le mode de préparation que j'ai indiqué pour les glycols est une méthode générale. Je l'ai appliquée plus tard à la préparation du glycol hexylénique.

XXXII.

Recherches sur l'acide lactique.

(Comptes rendus, tome XLVI, page 1228; 1858.)

Ce Mémoire a inauguré une série de recherches sur l'acide lactique, recherches que j'ai entreprises d'abord seul, puis en collaboration avec mon ami, M. Friedel, et qui me paraissent avoir contribué d'une manière efficace aux développements de la théorie des acides organiques.

Dans ce premier travail, après avoir établi par de nouvelles analyses le fait de la formation de l'acide lactique par l'oxydation du propylglycol, je cherche à appuyer sur de nouveaux faits la formule $\left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$, que j'avais proposée pour l'acide lactique.

Ayant distillé le lactate de chaux avec du perchlorure de phosphore, j'ai obtenu un chlorure diatomique $C^3H^4O . Cl^2$, que j'ai nommé chlorure de lactyle et qui, traité par l'alcool, m'a donné un éther chlorolactique $C^3H^4O \left\{ \begin{matrix} Cl \\ C^2H^5O \end{matrix} \right\}$.

XXXIII.

Sur un nouvel acide lactique.

(Comptes rendus, tome XLVI, page 1232; 1858.)

Je démontre dans cette Note que par l'oxydation de l'amylglycol au moyen de l'acide nitrique il se forme un acide de la série lactique que

j'ai nommé *butylactique* $C^4H^8O^3$, parce que, renfermant 4 atomes de carbone, il correspond au butylène et au butylglycol. Ainsi l'oxydation de l'amylglycol est si vive, qu'un atome de carbone se détache et est emporté sous forme d'acide carbonique, circonstance que j'avais d'ailleurs remarquée plusieurs fois dans l'oxydation du propylglycol lui-même, lequel, au lieu de donner de l'acide lactique, peut fournir de l'acide glycolique et même de l'acide carbonique.

XXXIV.

Recherches sur la constitution de l'acide lactique.

(Bulletin de la Société Chimique, 13 mai 1859.)

Des recherches publiées par M. Ulrich venaient de démontrer l'identité du chlorure de lactyle avec le chlorure de propionyle chloré, et celle de l'éther chlorolactique avec l'éther chloropropionique. D'un autre côté, M. Kolbe avait contesté, d'une part, la nature bibasique de l'acide lactique, et de l'autre les relations théoriques que j'avais signalées entre les glycols considérés comme alcools diatomiques et les acides de la série lactique.

Reprenant donc mes études sur l'acide lactique, j'ai cherché à appuyer, par de nouvelles expériences et par de nouveaux arguments, l'opinion que j'avais énoncée. Je décris d'abord un nouvel éther lactique, un lactate diéthylique, et je montre ainsi que l'acide lactique renferme 2 atomes d'hydrogène capables d'être remplacés par deux groupes éthyliques. J'obtiens le nouvel éther en faisant réagir l'éther chlorolactique sur l'éthylate de sodium. Sa densité de vapeur fournit un argument solide en faveur de la formule $C^3H^6O^3$ pour l'acide lactique. Je rappelle qu'on avait décrit un lactate dicuivrique et un lactate distannique. La possibilité de remplacer le deuxième atome d'hydrogène de l'acide lactique par un métal électronégatif, tel que l'étain, tandis qu'il est impossible de le remplacer par un métal électropositif, me suggère l'idée de remplacer ce même atome d'hydrogène par un radical d'acide. J'obtiens en effet un éther lactobutyrique en faisant réagir l'éther chlorolactique sur le butyrate de sodium en solution

alcoolique. Le nouveau composé représente de l'acide lactique dont 1 atome d'hydrogène est remplacé par de l'éthyle, le second par du butyryle.

Toutes ces expériences, qui ont été beaucoup étendues depuis, soit par moi, soit par d'autres chimistes, établissent que l'acide lactique renferme 2 atomes d'hydrogène, capables d'être remplacés par des groupes organiques, alors que dans les lactates ordinaires un seul atome d'hydrogène est remplacé par 1 atome de métal.

Je cite d'autres acides qui me paraissent comparables sous ce rapport à l'acide lactique. Tel est, selon moi, l'acide salicylique. L'acide cyanurique, considéré comme bibasique par M. Woehler, je l'envisage comme triatomique « parce qu'il dérive du chlorure triatomique $Cy^3 Cl^3$. » De même, l'acide phosphoreux bibasique est réellement triatomique : « il dérive d'un chlorure triatomique $PhCl^3$; il donne un éther à 3 équivalents d'éthyle. »

Enfin, je rappelle que l'acide glycérique $\left.\begin{matrix} C^3H^3O \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3$ est triatomique, parce qu'il dérive de la glycérine triatomique $\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3$; que cependant il ne peut échanger que 1 atome d'hydrogène contre 1 atome de métal; je conclus « qu'*il n'est à proprement parler que monobasique*, *quoique triatomique*. » Puis j'ajoute : « C'est que la capacité de saturation d'un » acide vis-à-vis des oxydes basiques dépend non-seulement du nombre » d'équivalents d'hydrogène typique qu'il renferme, mais aussi de la » nature électronégative du radical oxygéné. A mesure que l'oxygène » augmente dans ce radical, l'hydrogène typique devient de plus en plus » hydrogène basique. L'exemple suivant va montrer qu'il en est ainsi :

$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$,	$\left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$,	$\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$. »
Glycol neutre.	Acide glycolique.	Acide oxalique.
2 atomes d'hydrogène typique.	2 atomes d'hydrogène typique, dont 1 fortement basique.	2 atomes d'hydrogène typique, dont 2 fortement basiques.

Dans la seconde partie de ce Mémoire, je développe l'idée que les rapports de dérivation entre le glycol et l'acide glycolique sont de même nature que ceux qu'on constate entre l'alcool et l'acide acétique,

que le glycol doit être considéré comme un alcool, mais comme un alcool diatomique, dont les acides glycolique et oxalique sont les acides.

J'ai rapporté avec quelques détails les vues développées dans la première partie de ce Mémoire, parce qu'elles me paraissent présenter un double intérêt.

D'un côté, la différence entre la basicité et l'atomicité, si elle n'est pas encore affirmée d'une manière définitive dans les termes, est néanmoins accusée d'une manière évidente par le fond du raisonnement.

D'un autre côté, je représente la basicité d'un acide comme subordonnée au nombre d'atomes d'oxygène qui entrent dans le radical. C'est là, ce me semble, l'origine de nos idées actuelles sur la nature des acides.

XXXV.

Recherches sur l'acide lactique.

(Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome LIX, page 161; 1860.)

Je donne dans ce Mémoire les détails de mes expériences sur les divers dérivés de l'acide lactique que j'ai découverts. J'y décris en outre les métamorphoses du lactate diéthylique. Je montre que sous l'influence de la potasse il donne de l'acide éthyllactique et de l'alcool, que l'ammoniaque le convertit en une amide que je nomme lactaméthane ou amide éthyllactique.

En terminant, je soumets à une critique détaillée les objections élevées par M. Kolbe contre les vues théoriques que j'ai soutenues au sujet de l'acide lactique.

XXXVI.

Mémoire sur l'acide lactique (en commun avec M. Friedel).

(Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome LXIII, p. 101; 1861.)

Ce travail a été entrepris avec la collaboration de mon savant ami M. Friedel. Son objet principal est la description de nouveaux dérivés de l'acide lactique. Après avoir montré que le lactate monoéthylique

décrit par M. Strecker se forme lorsqu'on chauffe l'acide lactique sirupeux avec l'alcool, et qu'il peut être converti en lactate diéthylique, les auteurs décrivent une nouvelle amide lactique qui prend naissance par l'action de l'éthylamine sur la lactide, et qui est isomérique avec l'éthyllactamide; ils expliquent cette isomérie par la position différente du groupe éthyle dans les deux composés.

Dans la seconde partie de ce Mémoire, ils traitent des éthers polylactiques. Ils nomment ainsi des combinaisons où se trouvent accumulées 2 ou 3 molécules du radical lactyle. En faisant réagir l'éther chlorolactique sur une solution alcoolique de lactate potassique, ils ont obtenu un dilactate monoéthylique. Un trilactate diéthylique prend naissance par l'union directe de 2 molécules de lactide avec 1 molécule de lactate diéthylique. En terminant, ils décrivent des éthers qui renferment à la fois le radical de l'acide lactique et celui de l'acide succinique. Ainsi le lactosuccinate diéthylique se forme lorsqu'on chauffe l'éther chlorolactique avec une solution alcoolique d'éthylsuccinate de potassium.

XXXVII.

Sur l'oxyde d'éthylène.

(Comptes rendus, t. XLVIII, p. 101; 1859.)

En traitant le glycol par l'acide chlorhydrique, j'avais obtenu une combinaison monochlorhydrique intermédiaire entre cet alcool diatomique et le dichlorure d'éthylène :

$$\underbrace{(C^2H^4)\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right\}}_{\text{Glycol.}}.$$

$$\underbrace{(C^2H^4)\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}}.$$

$$\underbrace{(C^2H^4)\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Glycol dichlorhydrique, liqueur des Hollandais.}}.$$

Lorsqu'on traite le glycol monochlorhydrique par la potasse, on en sépare les éléments de l'acide chlorhydrique et on le convertit en oxyde d'éthylène C^2H^4O. Ce corps possède la même composition que l'aldéhyde et offre un des plus curieux exemples d'isomérie. Il est liquide, très-volatil, car il bout à 13°,5. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau. Le perchlorure de phosphore le convertit en chlorure d'éthylène.

L'oxyde d'éthylène se distingue du glycol par les éléments d'une molécule d'eau en moins. C'est l'anhydride ou l'éther du glycol.

XXXVIII.

Nouvelles recherches sur l'oxyde d'éthylène.

(Comptes rendus, tome L, p. 1195; 1860.)

Je fais ressortir dans cette Note le caractère basique de l'oxyde d'éthylène.

Ce corps s'unit directement aux acides et les neutralise. En fixant les éléments de l'acide chlorhydrique, il donne le glycol monochlorhydrique ou chlorhydrate d'oxyde d'éthylène. Il s'unit à l'acide acétique anhydre ou hydraté pour former des acétates éthyléniques. Par l'union de 1 molécule d'anhydride acétique avec 1 molécule d'oxyde d'éthylène, on obtient le diacétate éthylénique ou glycol diacétique, qui représente en quelque sorte un sel neutre. Mais la même réaction, chose inattendue, donne aussi naissance à des acétates polyéthyléniques, qui résultent de l'union de 2, de 3, de 4 molécules d'oxyde d'éthylène à 1 molécule d'anhydride acétique, et qui représentent les sels basiques de l'oxyde d'éthylène.

L'acétate tétréthylénique, que j'ai isolé, m'a donné, par la saponification, l'alcool tétréthylénique $\left\{ \begin{matrix} (C^2H^4)^4 \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^5$.

En terminant, j'indique l'action que l'oxyde d'éthylène exerce sur quelques sels neutres, tels que le chlorure de magnésium, le chlorure ferrique, l'alun : il en précipite les bases hydratées, comme ferait un oxyde métallique.

XXXIX.

Nouvelles recherches sur l'oxyde d'éthylène.

(Comptes rendus, tome LIV, page 277.)

L'oxyde d'éthylène fixe directement du brome de manière à former un composé solide cristallisable dont la composition est représentée par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4O \\ C^2H^4O \end{matrix}\right\} Br^2.$$

L'hydrogène sulfuré ou certains métaux enlèvent le brome à ce composé et le convertissent en dioxyéthylène $(C^2H^4O)^2$ liquide, bouillant à 102 degrés et se solidifiant à + 9 degrés.

Tels sont les faits que je décris dans la première partie de cette Note. En terminant, je montre que l'oxyde d'éthylène peut fixer directement de l'hydrogène et se transformer en alcool. C'est une nouvelle synthèse de l'alcool, car l'oxyde d'éthylène dérive de l'éthylène lui-même.

Je fais remarquer qu'à cette époque les faits de fixation directe de l'hydrogène sur des substances organiques non saturées étaient encore très-rares. M. Zinin avait transformé le benzile en benzoïne; M. Kekulé les acides fumarique et maléique en acide succinique. Aucun alcool n'avait encore été obtenu par ce procédé.

XL.

Mémoire sur les glycols.

(Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome LV, page 400; 1859.)

Ce Mémoire est consacré à la description détaillée des quatre glycols que j'avais découverts antérieurement, et de leurs dérivés les plus importants. Il se termine par des considérations sur les propriétés générales de cette nouvelle classe de corps.

Parmi ces propriétés j'ai noté d'abord une singulière anomalie des

points d'ébullition. Tandis qu'on voit ordinairement ces points d'ébullition s'élever d'une manière progressive dans les séries homologues, avec la complication moléculaire, on constate, au contraire, qu'ils s'abaissent dans la série des glycols.

		Points d'ébullition.
Glycol...........	$C^2H^6O^2$...........	197 à 197°,5
Propylglycol......	$C^3H^8O^2$...........	188 à 189°
Butylglycol........	$C^4H^{10}O^2$...........	183 à 184°
Amylglycol.......	$C^5H^{12}O^2$...........	177°

Discutant ensuite les questions relatives aux fonctions chimiques des glycols, j'établis que ce sont des alcools, mais des alcools d'une nature particulière : je les ai nommés *diatomiques* pour marquer ce qu'il y a de plus fondamental dans leurs propriétés, savoir une capacité de saturation double de celle des alcools ordinaires.

On sait qu'un alcool constitue comme une substance mère autour de laquelle viennent se grouper un nombre infini de dérivés. Je passe rapidement en revue les réactions qui donnent naissance à ces dérivés, parmi lesquels j'ai mentionné :

1° Les acides qui résultent de l'oxydation du glycol;

2° Les éthers simples qui résultent de l'action des hydracides sur ce corps;

3° L'oxyde d'éthylène, qui est le produit de sa déshydratation, par un procédé indirect;

4° Les éthers composés, produits de l'action des acides oxygénés sur le glycol.

En terminant j'établis la nature diatomique du radical éthylène.

XLI.

Synthèse du glycol par l'oxyde d'éthylène et l'eau.

(Cnmptes rendus, tome XLIX, page 813; 1859.)

Je démontre dans cette Note que l'action de l'eau sur l'oxyde d'éthylène donne naissance non-seulement au glycol, mais encore à une série de composés nouveaux, résultant de la fixation de 1 molécule d'eau sur 2 ou 3 molécules d'oxyde d'éthylène. Le premier de ces produits

condensés avait été obtenu par M. Lourenço, qui l'avait nommé éther intermédiaire du glycol. Je les ai obtenus par un autre procédé qui consiste à chauffer l'oxyde d'éthylène avec le glycol lui-même. J'ai nommé ces corps *alcools polyéthyléniques*, et j'ai exprimé leur constitution par les formules suivantes :

$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^2,$	$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^3,$	$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\\C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4.$
Glycol.	Alcool diéthylénique.	Alcool triéthylénique.

Toutes mes recherches sur l'oxyde d'éthylène et sur les alcools polyéthyléniques sont consignées dans un grand Mémoire qui a paru dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LXIX, page 317.

XLII.

Note sur la réduction du propylglycol et du butylglycol en alcools propylique et butylique.

(Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome LIII, page 124; 1858.)

Cette réduction s'accomplit par l'action de l'acide iodhydrique.

XLIII.

Transformation du gaz oléfiant en acides organiques complexes.

(Comptes rendus, tome LI, page 162; 1860.)

Le glycol donne par l'oxydation de l'acide glycolique et de l'acide oxalique. Les alcools diéthylénique et triéthylénique se transforment, lorsqu'on les traite par l'acide nitrique, en acides organiques à composition complexe. L'alcool diéthylénique se convertit en un acide solide cristallisable isomérique avec l'acide oxalique, et que M. Heintz

avait obtenu de son côté. J'en ai reconnu la véritable constitution et je l'ai nommé diglycolique pour montrer qu'il renferme deux fois le radical glycolyle :

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ H^2 \end{array}\right\} O^3}_{\text{Alcool diéthylénique.}}, \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C^2H^2O \\ C^2H^2O \\ H^2 \end{array}\right\} O^3}_{\text{Acide diglycolique.}}.$$

L'acide *diglycoléthylénique* résulte de l'oxydation incomplète de l'alcool triéthylénique :

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ H^2 \end{array}\right\} O^4}_{\text{Alcool triéthylénique.}}, \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C^2H^2O \\ C^2H^2O \\ C^2H^4 \\ H^2 \end{array}\right\} O^4}_{\text{Acide diglycoléthylénique.}}.$$

Tous ces corps, qui offrent une certaine complication moléculaire, ont été formés artificiellement, par synthèse, le point de départ de toutes les opérations étant le gaz oléfiant.

XLIV.

Synthèse de bases oxygénées.

(Comptes rendus, tome XLIX, page 898; 1859.)

L'oxyde d'éthylène s'unit directement à l'ammoniaque pour former des bases oxygénées que j'ai nommés *oxyéthyléniques*. 1, 2, 3 molécules d'oxyde d'éthylène s'unissent à une seule molécule d'ammoniaque pour former des bases dont j'ai représenté la constitution par les formules suivantes :

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} (C^2H^4O.H)' \\ H \\ H \end{array}\right\} Az}_{\text{Oxéthylénamine.}}, \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} (C^2H^4O.H)' \\ (C^2H^4O.H)' \\ H \end{array}\right\} Az}_{\text{Dioxéthylénamine.}}, \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} (C^2H^4O.H)' \\ (C^2H^4O.H)' \\ (C^2H^4O.H)' \end{array}\right\} Az}_{\text{Trioxéthylénamine.}}.$$

Ces bases se forment en même temps; j'ai pu les séparer en mettant à profit les différences de solubilité de leurs chlorhydrates ou de leurs sels de platine qui cristallisent très-bien.

XLV.

Recherches sur les bases oxyéthyléniques.

(Comptes rendus, tome LIII, page 338.)

Indépendamment des chlorhydrates et des chloroplatinates des bases signalées dans la Note précédente, je décris dans celle-ci le chlorhydrate de tétroxéthylénamine.

J'ai obtenu ce sel en faisant réagir la chlorhydrine du glycol sur la base trioxéthylée sèche. Ce chlorhydrate représente du chlorure d'ammonium dans lequel les 4 atomes d'hydrogène sont remplacés par 4 groupes oxéthyle $(C^2H^4O.H)'$:

$$\underbrace{H^4Az.Cl}_{\text{Chlorure d'ammonium.}}, \qquad \underbrace{(C^2H^4O.H)^4Az.Cl.}_{\text{Chlorure de tétroxéthylammonium.}}$$

J'ai constaté en outre que l'oxyde d'éthylène s'unit à la trioxéthylénamine anhydre, et cela en plusieurs proportions: 1, 2, 3 molécules d'oxyde d'éthylène pouvant s'unir à une seule molécule de la base trioxyéthylée. Il en résulte des corps à composition très-complexe qui sont encore basiques, mais qu'il est difficile de séparer les uns des autres, leurs sels doubles de platine ne cristallisant plus.

XLVI.

Transformation de l'aldéhyde en acétal (en commun avec M. Frapolli).

(Comptes rendus, tome XLVII, page 418.)

Les relations de l'aldéhyde avec l'acétal avaient été indiquées par M. Stas. Il était désirable de les confirmer par la synthèse. C'est l'objet de cette Note.

Nous avons réussi à effectuer cette synthèse par deux méthodes, dont la première consiste à traiter par l'éthylate de sodium le bromure d'éthylidène $C^2H^4Br^2$, formé par l'action du pentabromure de phosphore sur l'aldéhyde. Une autre méthode, plus facile, consiste à convertir d'abord l'aldéhyde en une sorte de chloréthyline $C^2H^4\left\{\begin{matrix} O.C^2H^5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$, et à traiter ensuite ce corps par l'éthylate de sodium. La transformation de l'aldéhyde en acétal s'accomplit alors en deux phases, qui sont exprimées par les équations suivantes :

$$\underbrace{C^2H^4.O}_{\text{Aldéhyde, oxyde d'éthylidène.}} + \underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}} + HCl = \underbrace{C^2H^4\left\{\begin{matrix} O.C^2H^5 \\ Cl \end{matrix}\right\}}_{\text{Choréthylate d'éthylidène.}} + H^2O.$$

$$C^2H^4\left\{\begin{matrix} O.C^2H^5 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \underbrace{C^2H^5.ONa}_{\text{Éthylate de sodium.}} = \underbrace{C^2H^4\left\{\begin{matrix} O.C^2H^5 \\ O.C^2H^5 \end{matrix}\right\}}_{\text{Diéthylate d'éthylidène, acétal.}} + NaCl.$$

XLVII.

Sur une combinaison d'aldéhyde et d'oxyde d'éthylène.

(Comptes rendus, tome LIII, page 378.)

Ce corps, isomérique avec le dioxyéthylène (page 29), prend naissance lorsqu'on chauffe le glycol avec l'aldéhyde.

XLVIII.

Transformation de l'aldéhyde en alcool.

(Comptes rendus, tome LIV, page 915.)

J'avais essayé antérieurement de convertir l'aldéhyde en alcool en la soumettant à l'action de l'hydrogène naissant au milieu d'un mélange propre à dégager ce gaz. Je n'avais point réussi en employant le zinc et l'acide sulfurique; je suis arrivé au but en employant l'amalgame de sodium et l'eau. Une portion de l'aldéhyde se résinifie, une autre portion se convertit en alcool en fixant 2 atomes d'hydrogène.

XLIX.

Transformation du valéral en alcool amylique.

(Annales de Chimie et de Physique, 4e série, tome II, page 441.)

Le valéral $C^5H^{10}O$ obtenu par la distillation sèche du valérate de baryte est capable de fixer 2 atomes d'hydrogène. Le produit est de l'hydrate d'amyle (alcool amylique) et non pas de l'hydrate d'amylène. M. Friedel avait régénéré antérieurement l'alcool amylique, avec l'aldéhyde valérique résultant de l'oxydation de cet alcool.

L.

Synthèse de quelques carbures d'hydrogène.

(Bulletin de la Société Chimique, tome I, page 51, et Comptes rendus, tome LIV, page 387; 1863.)

En faisant réagir l'iodure d'amyle sur le zinc-éthyle, j'ai effectué la synthèse d'un carbure d'hydrogène qui est l'éthyle-allyle et qui présente la composition, la densité de vapeur et le point d'ébullition de l'amylène. Je l'ai d'abord cru identique avec l'amylène, mais des expériences ultérieures, et encore inédites, m'ont démontré qu'il s'agit là d'un cas très-délicat d'isomérie.

Indépendamment de l'éthyle-amyle, il se forme dans cette réaction divers autres carbures d'hydrogène parmi lesquels je citerai, indépendamment du diallyle, un carbure C^5H^{12}, et un autre qui présente la composition du diamylène.

LI.

Action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique.

(Bulletin de la Société Chimique, tome I, pages 300 et 463.)

En examinant de plus près les produits de l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique, j'ai pu isoler, indépendamment de l'amylène,

du diamylène et du triamylène, divers carbures d'hydrogène parmi lesquels j'ai signalé les suivants qui appartiennent à deux séries différentes :

C^5H^{10},	C^6H^{12},	C^7H^{14},	C^8H^{16},	C^9H^{18},	$C^{10}H^{20}$,
Amylène.	Hexylène.	Heptylène.	Octylène.	Nonylène.	Diamylène.
C^5H^{12},	C^6H^{14},	C^7H^{16},	C^8H^{18},	C^9H^{20},	$C^{10}H^{22}$.
Hydrure d'amyle.	Hydrure d'hexyle.	Hydrure d'heptyle.	Hydrure d'octyle.	Hydrure de nonyle.	Hydrure de diamyle.

Parmi ces carbures d'hydrogène, le plus important est l'hydrure de diamyle, qui présente la même composition que le radical amyle, sans qu'on puisse affirmer néanmoins qu'il est identique avec ce corps.

J'ai émis l'opinion que tous ces carbures d'hydrogène prennent naissance par suite de la destruction complète de certaines molécules d'amylène dont les débris se soudent à d'autres molécules, ou entre eux, de manière à former des carbures plus élevés. Je crois pouvoir maintenir cette interprétation malgré les objections qu'a élevées M. Berthelot.

LII.

Sur un isomère de l'alcool amylique.

(Comptes rendus, tome LV, page 370.)

Ayant été conduit à étudier l'action de l'acide iodhydrique sur l'amylène, j'ai constaté que ces deux corps se combinent, ainsi que M. Berthelot l'avait démontré pour l'éthylène et l'acide iodhydrique. L'iodhydrate formé n'est pas de l'iodure d'amyle. C'est un isomère de ce corps que j'ai nommé *iodhydrate d'amylène.* Lorsqu'on le traite par l'oxyde d'argent et l'eau, on obtient, indépendamment d'une certaine quantité d'amylène qui est régénérée, un hydrate particulier isomérique avec l'hydrate d'amyle ou alcool amylique, et que j'ai nommé *hydrate d'amylène*, pour marquer la facilité avec laquelle il se dédouble en amylène et en eau. Cet hydrate joue le rôle d'alcool. Il est devenu le type d'une classe particulière d'alcools que j'ai nommés *pseudo-alcools*. J'ai interprété l'isomérie dont il s'agit en admettant que l'amylène con-

serve dans cet hydrate une certaine individualité, et je l'ai exprimée à l'aide des formules suivantes :

$$\underbrace{C^5H^{11}.OH}_{\text{Hydrate d'amyle.}}, \qquad \underbrace{(C^5H^{10}.H)'OH}_{\text{Hydrate d'amylène.}}.$$

LIII.

Sur les hydrates des hydrogènes carbonés.

(Comptes rendus, tome LVI, pages 715 et 793.)

Dans cette Note je décris les propriétés de l'hydrate d'amylène. Je fais voir la facilité avec laquelle il se dédouble par l'action de la chaleur en amylène et en eau; par l'action de l'acide iodhydrique, en iodhydrate d'amylène et en eau ; par l'action du brome, en bromure d'amylène et en eau.

Je constate en outre que l'heptylène et l'octylène se combinent à l'acide iodhydrique pour former des hydrates homologues avec l'iodhydrate d'amylène.

LIV.

Sur quelques dérivés de l'hydrate d'amylène.

(Comptes rendus, tome LVII, page 479; 1863.)

L'hydrate d'amylène n'est pas l'unique produit de l'action de l'oxyde d'argent sur l'iodhydrate d'amylène. Il se forme en même temps de l'hydrate de diamylène qui est isomérique avec l'oxyde d'amyle :

$$\underbrace{(C^5H^{10}.H)'OH}_{\text{Hydrate d'amylène.}}, \qquad \underbrace{(C^5H^{10}.H)^2O}_{\text{Hydrate de diamylène.}}.$$

Chauffé de 180 à 200 degrés, ce corps se dédouble en amylène et en hydrate d'amylène. Il représente en quelque sorte l'éther de l'hydrate d'amylène.

J'indique dans cette Note la densité de vapeur du chlorhydrate

d'amylène, qui est de 3,58 à 193 degrés, mais qui décroît rapidement à partir de 291 degrés, de manière à présenter une densité moitié moindre que la densité normale à une température très-élevée. J'explique ce fait en admettant que la vapeur se décompose en amylène et en acide chorhydrique, qui se combinent de nouveau partiellement pendant le refroidissement. C'est là l'origine de mes travaux sur les densités de vapeur anomales (page 50).

LV.

Sur les produits d'oxydation de l'hydrate d'amylène.

(Comptes rendus, tome LVIII, page 971.)

Ces produits sont un mélange d'acétones, de l'acide acétique et probablement de l'acide propionique. L'amylène lui-même donne, par l'oxydation avec le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, de l'acide acétique et une petite quantité d'acétone.

LVI.

Recherches sur les combinaisons diallyliques.

(Comptes rendus, tome LVIII, page 460. — Bulletin de la Société Chimique, tome II, page 162.)

Je décris dans ce Mémoire deux séries de combinaisons que j'ai obtenues avec le diallyle C^6H^{10}, carbure d'hydrogène que M. Berthelot avait engendré par l'action du sodium sur l'iodure d'allyle.

Le diallyle, qui peut fixer 4 atomes de brome, peut aussi s'unir à 2 molécules d'acide iodhydrique pour former un diodhydrate de diallyle. A ce dernier corps correspondent un diacétate et un dihydrate :

$$\underbrace{C^6\overset{''}{H}{}^{10}\left\{\begin{matrix}HI\\HI\end{matrix}\right\},}_{\text{Diiodhydrate de diallyle.}} \qquad \underbrace{C^6\overset{''}{H}{}^{10}\left\{\begin{matrix}H.OH\\H.OH\end{matrix}\right\},}_{\text{Dihydrate de diallyle.}}$$

J'ai isolé et décrit tous ces corps. Le dihydrate est isomérique avec le glycol hexylénique $C^6\overset{''}{H}{}^{12}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right\}$ que j'ai obtenu plus tard : il est à ce corps ce que l'hydrate d'amylène est à l'alcool amylique. J'ai donc si-

gnalé dans la série des glycols le même genre d'isomérie que j'avais découvert antérieurement pour les alcools monoatomiques. Le dihydrate dont il s'agit est donc un *pseudoglycol.*

Indépendamment de cette série diatomique de combinaisons, le diallyle forme une série monoatomique, savoir :

Un monoiodhydrate..........	$C^6H^{10}.HI$.
Un monoacétate..............	$C^6H^{10}.H(C^2H^3O^2)$.
Un monohydrate............	$C^6H^{10}.H(OH)$.

Ce dernier corps, qui résulte de l'action de la potasse sur le monoacétate, et qui bout à 140 degrés, présente de curieuses relations d'isomérie avec un autre corps que j'ai obtenu en traitant par l'oxyde d'argent le diiodhydrate de diallyle :

$\underbrace{C^6H^{10}.H^2I^2}$,	$\underbrace{C^6H^{10}.H^2O}$.
Diiodhydrate de diallyle.	Monohydrate de diallyle.

Le corps dont il s'agit, et que j'ai nommé *monohydrate de diallyle,* bout de 93 à 95 degrés.

Les travaux dont je viens de rendre compte ont ajouté un grand chapitre à l'histoire de l'isomérie. Je les ai réunis et publiés en détail dans les *Annales de Chimie et de Physique,* 4ᵉ série, tome III, page 129, sous ce titre : *De l'isomérie dans les alcools et dans les glycols.*

LVII.

Sur une nouvelle classe d'urées composées.

(Comptes rendus, tome LXII, page 944 ; 1866.)

L'isomérie que j'ai découverte entre l'alcool amylique et l'hydrate d'amylène se poursuit dans les urées composées qui correspondent à ces deux corps, savoir : l'amylurée, que j'avais découverte autrefois, et la pseudo-urée amylénique, que j'ai obtenue récemment en traitant par l'ammoniaque le cyanate d'amylène. Je prépare ce dernier corps en faisant réagir l'iodhydrate d'amylène sur le cyanate d'argent. L'action de l'ammoniaque sur le cyanate d'amylène donne naissance à la pseudo-urée qui se présente en magnifiques cristaux.

LVIII.

Sur une nouvelle classe d'ammoniaques composées.

(Comptes rendus, tome LXIII, page 1123.)

La pseudo-urée amylénique se dédouble, lorsqu'on la chauffe avec la potasse caustique, en acide carbonique et en une ammoniaque composée qui présente exactement la composition de l'amylamine, mais qui en diffère par son point d'ébullition, par la forme et la solubilité de ses sels. Ces deux corps présentent un cas très-intéressant d'isomérie que j'ai cherché à expliquer en me fondant sur des considérations tirées de l'atomicité.

On voit, par les résultats indiqués dans les deux dernières Notes, que l'isomérie signalée entre les alcools et les pseudo-alcools se constate aussi dans leurs dérivés les plus importants, circonstance qui fait entrevoir l'immense variété de corps isomériques que cette découverte permet de prévoir et de préparer.

LIX.

Transformation des carbures aromatiques en phénols.

(Comptes rendus, tome LXIV, page 749; 1867.)

Je montre que, sous l'influence de la potasse, l'acide phénylsulfureux, produit de l'action de l'acide sulfurique sur la benzine, se dédouble en sulfite et en phénol.

L'acide toluylsulfureux donne, dans les mêmes circonstances, le crésylol ou phénol crésylique. Ce procédé permettra sans doute de faire la synthèse de tous les phénols. M. Dusart ayant eu la même idée qu'il avait consignée dans un paquet cacheté, nous avons l'intention de poursuivre ces recherches en commun.

LX.

Synthèse du méthyle-allyle.

(Comptes rendus, tome LXIV, page 1088; 1867.)

J'ai obtenu ce carbure d'hydrogène, qui est un des isomères du butylène (la théorie en prévoit neuf) par deux méthodes que j'avais indiquées antérieurement :

1° En faisant réagir le zinc-méthyle sur l'iodure d'allyle;

2° Par l'action du sodium sur un mélange d'iodure d'allyle et d'iodure de méthyle.

Le méthyle-allyle forme, avec l'acide iodhydrique et avec le brome, des combinaisons qui présentent, à peu de chose près, les points d'ébullition du bromure de butylène et de l'iodhydrate de butylène.

CHIMIE THÉORIQUE.

LXI.

Observations sur la théorie des types.

(Répertoire de Chimie pure, tome II, page 364; 1860.)

M. Kolbe avait dirigé de vives attaques contre la théorie des types. Ce chimiste avait proscrit le type eau et avait cherché à le remplacer, au moins pour les substances organiques, par le type acide carbonique. La nature, disait-il, élabore toutes les substances organiques avec l'acide carbonique, il est donc naturel de rapporter leur constitution à celle de l'acide carbonique. J'ai répondu que l'intervention de l'eau est tout aussi nécessaire que celle de l'acide carbonique, dans l'élaboration des matières organiques; qu'au fond le type acide carbonique, tel que l'entendait M. Kolbe, ne différait point du type eau, mais que dans l'application ce dernier présentait deux avantages : d'abord il permet de comparer avec l'eau une foule de composés minéraux qu'on pourrait difficilement comparer avec l'acide carbonique; en second lieu, comme l'eau renferme 2 atomes d'hydrogène qui peuvent être remplacés isolément, le mode de dérivation d'une foule d'hydrates, de sels ou d'éthers se présente plus clairement dans le type eau que dans le type acide carbonique.

LXII.

Sur les combinaisons polysiliciques.

(Répertoire de Chimie pure, tome II, page 449; 1860.)

Je cherche la cause de la complication de certains silicates dans la nature tétratomique du silicium, semblable sous ce point de vue au carbone lui-même. Les atomes de silicium peuvent s'accumuler dans une seule et même molécule : il existe des acides polysiliciques qui sont comparables, par leur structure moléculaire, aux alcools polyéthyléniques. Les formules suivantes expriment ce point de vue :

$$\left.\begin{matrix}Si\\H^4\end{matrix}\right\}O^4,\quad \left.\begin{matrix}Si\\H^2\end{matrix}\right\}O^3,\quad \left.\begin{matrix}Si^2\\H^4\end{matrix}\right\}O^6,\quad \left.\begin{matrix}Si^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^5,\quad \left.\begin{matrix}Si^3\\H^2\end{matrix}\right\}O^7,\ \text{etc.}$$

Beaucoup d'espèces minérales ne sont que les sels de ces hydrates. Je développe ce point de vue par de nombreux exemples dans ma *Philosophie chimique*, et j'admets que les atomes de silicium sont soudés dans ces polysilicates, comme les groupes éthylène dans les alcools polyéthyléniques, non pas directement, mais par l'intermédiaire des atomes d'oxygène.

LXIII.

Sur la basicité des acides.

(Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome LVI, p. 342.)

Je développe dans cette Note les vues exposées dans mes Mémoires sur l'acide lactique (page 24). J'y accentue plus nettement la distinction entre la basicité et l'atomicité en disant « que la capacité de saturation des acides pour les bases n'est point toujours en rapport avec leur complication moléculaire et leur nature polyatomique, et qu'il y a dans certains cas une distinction à faire entre les termes *polyatomique* et *polybasique* appliqués aux acides. »

LXIV.

Sur l'isomérie dans les séries glycolique et lactique.

(Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome LVII, page 105; 1863.)

La glycolamide est isomérique avec le glycocolle, la lactamide avec l'alanine. Je cherche à expliquer cette isomérie par la stucture différente des groupes monoatomiques qui se substituent à l'hydrogène dans ces amides. Prenons pour exemple la glycolamide et le glycocolle qui sont représentés l'un et l'autre par la formule

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)\\H\\H\end{matrix}\right\}Az.$$

Dans la glycolamide neutre le groupe $C^2H^3O^2$ offre l'arrangement

$$\left.\begin{matrix}CO\\CH^2\\OH\end{matrix}\right\};$$

dans le glycocolle acide, qui résulte de l'action de l'ammoniaque sur l'acide monochloracétique HO-CO-CH^2Cl, il présente la disposition

$$\left.\begin{matrix}OH\\CO\\CH^2\end{matrix}\right\}.$$

Je fais remarquer que dans le second de ces « restes » ou groupes monoatomiques, l'atome d'hydrogène typique est placé dans le voisinage de 2 atomes d'oxygène, et que c'est à cette position que cet hydrogène doit ses propriétés basiques.

Cette interprétation, nouvelle alors, est acceptée aujourd'hui. Elle repose sur des considérations qui ont été souvent appliquées depuis à l'explication des isoméries.

LXV.

Histoire générale des glycols.

(Leçon professée à la Société Chimique de Paris, le 2 mars 1860.)

LXVI.

Sur l'oxyde d'éthylène considéré comme un lien entre la Chimie minérale et la Chimie organique.

(Leçon professée à la Société Chimique de Londres le 4 juin 1862. — Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome LXIX, p. 355.)

Les points de vue indiqués à la fin de mon Mémoire sur les glycols (page 29) sont développés dans ces leçons.

J'y montre d'abord le rôle du radical éthylène dans la génération et dans la constitution du glycol. Le caractère diatomique de ce carbure d'hydrogène apparaît clairement dans la réaction de l'iodure d'éthylène sur l'iodure d'argent. Les 2 atomes d'iode de cet iodure enlevant 2 atomes d'argent dans 2 molécules d'acétate d'argent, l'éthylène, radical indivisible, joint les restes des 2 molécules d'acétate d'argent et les rive en une seule et même molécule. L'éthylène, capable de se combiner à 2 atomes d'iode, peut donc aussi se substituer à 2 atomes d'argent ou à 2 atomes d'hydrogène.

$$\underbrace{\begin{matrix} Ag.C^2H^3O^2 \\ Ag.C^2H^3O^2 \end{matrix}}_{\text{2 molécules d'acétate d'argent.}} \qquad \underbrace{\overset{''}{C^2H^4}\left\{\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ C^2H^3O^2 \end{matrix}\right.}_{\text{Glycol diacétique.}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix} (2)HHO \\ HHO \end{matrix}}_{\text{2 molécules d'eau.}} \qquad \underbrace{\overset{''}{C^2H^4}\left\{\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\right.}_{\text{Glycol.}}$$

J'attache une certaine importance au point de vue qui est exprimé par les formules précédentes, et qui a mis dans tout son jour le rôle des radicaux polyatomiques en chimie organique.

Passant ensuite en revue les différentes réactions générales des glycols, j'insiste sur des particularités que je n'avais point indiquées dans mon Mémoire. Je fais voir d'abord la richesse des réactions et la variété des produits auxquels peuvent donner naissance les glycols. Là où l'alcool ordinaire ne peut former qu'un seul composé, le glycol en donne deux ou un plus grand nombre. Après avoir indiqué les diverses réactions qui donnent naissance aux éthers du glycol, j'arrive à l'oxyde d'éthylène, que je compare à un oxyde de la chimie minérale. Le glycol est son hydrate, les alcools polyéthyléniques sont ses hydrates basiques. Je fais voir que les alcools polyéthyléniques renferment plusieurs radicaux éthylène accumulés dans la même molécule. Je les compare à divers composés minéraux qui renferment de même plusieurs radicaux diatomiques dans leur molécule.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2H^4)'' \\ (C^2H^4)'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^3,}_{\text{Alcool diéthylénique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(SO^2)'' \\ (SO^2)'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^3,}_{\text{Acide sulfurique de Nordhausen.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(CrO^2)'' \\ (CrO^2)'' \\ K^2\end{matrix}\right\} O^3.}_{\text{Bichromate de potassium.}}$$

Les acétates polyéthyléniques sont comparés aux sels basiques de cuivre, de plomb, de mercure, rapprochement plus important en ce sens qu'il assimile ces métaux au radical diatomique éthylène.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2H^4)'' \\ (C^2H^4)'' \\ (C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\} O^3,}_{\text{Acétate diéthylénique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}Pb'' \\ Pb'' \\ (C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\} O^3,}_{\text{Acétate diplombique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}Cu'' \\ Cu'' \\ (C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\} O^3.}_{\text{Acétate dicuivrique.}}$$

En d'autres termes, le rôle du plomb dans les acétates basiques est le même que celui de l'éthylène dans les acétates polyéthyléniques. Si ce dernier est *radical diatomique*, le premier est *élément diatomique*. L'un et l'autre possèdent la propriété de s'accumuler dans une seule et même molécule. Poursuivant ensuite les rapprochements entre les dérivés éthyléniques et certains composés de la chimie minérale, je com-

pare l'oxyde d'éthylène à certains oxydes de la chimie minérale, le glycol aux hydrates de ces mêmes oxydes.

$$(C^2H^4)O,\quad Ba''O,\quad \left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2,\quad \left.\begin{matrix}Ba''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

Je fais voir ensuite qu'il existe en chimie minérale des combinaisons analogues à la chlorhydrine du glycol.

$C^2H^4{}''\left\{\begin{matrix}OH\\ Cl\end{matrix}\right.$	$SO^2{}''\left\{\begin{matrix}OH\\ Cl\end{matrix}\right.$	$Cu''\left\{\begin{matrix}OH\\ Fl\end{matrix}\right.$
Chlorhydrine du glycol.	Chorhydrine sulfurique de M. Williamson.	Fluorhydrine cuivrique (Berzelius).

Je montre que dans diverses espèces minérales, telles que la mendipite, la wagnérite, l'apatite, le chlore et le fluor jouent le même rôle que dans les composés précédents.

Enfin, voulant faire voir que ces analogies peuvent être poursuivies dans les classes de combinaisons les plus diverses, je termine en comparant les bases éthyléniques, qui sont les ammoniaques composées du glycol, à certains dérivés métalliques de l'ammoniaque, savoir les bases cupro-ammoniacales et platino-ammoniacales :

$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2,$	$\left.\begin{matrix}Pt''\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2.$
Éthylène-diamine.	Platosamine.

Dans le cours de ces développements, j'ai indiqué un certain nombre d'arguments chimiques en faveur de la diatomicité de beaucoup de métaux. J'ai apporté ainsi un nouvel élément dans la discussion relative au système de poids atomiques que MM. Regnault et Cannizzaro avaient fondé sur des considérations purement physiques.

Je pense aussi que mes travaux sur les glycols ont assis la théorie de l'atomicité sur une base solide. Avant l'apparition de ma première Note *Sur le glycol ou alcool* DIATOMIQUE, en 1856, cette théorie se réduisait à quelques notions ingénieuses, mais isolées, sur la capacité de substitu-

tion de quelques corps simples, tels que le bismuth (Odling), le phosphore, l'azote (*voir* page 16). Depuis, elle a rapidement grandi et domine aujourd'hui la chimie tout entière, grâce aux travaux de MM. Kekulé, Odling, Cooper, Williamson, Frankland, Hofmann, Cahours, Boutlerow, Erlenmeyer, Naquet, etc. Je crois avoir contribué d'une manière efficace à ce grand mouvement, non-seulement par mes expériences, mais surtout par l'interprétation que je leur ai donnée.

LXVII.

Leçons de Philosophie chimique.

(Hachette; Paris, 1864.)

Ce livre est consacré à l'exposition des nouvelles doctrines que je viens de rappeler. Il est divisé en trois parties.

Dans la première partie, je traite du nouveau système de poids atomiques.

Dans la seconde, j'aborde la théorie des types. Je remonte à ses origines, je cherche à établir sa vraie signification et son utilité comme méthode d'exposition. Je montre ensuite qu'elle a sa raison d'être dans un principe plus général auquel elle doit se subordonner, le principe de l'atomicité. Pourquoi a-t-on pu établir un type eau, un type ammoniaque? Parce qu'il existe un élément diatomique oxygène capable de s'unir à 2 atomes d'hydrogène, un élément triatomique azote capable de s'unir à 3 atomes d'hydrogène.

C'est par les radicaux que l'idée de l'atomicité est entrée dans la science. Leur capacité de combinaison ou de substitution dépend de leur saturation. Prenez un carbure saturé d'hydrogène. Son pouvoir de combinaison est nul. Enlevez-lui 1 atome d'hydrogène et il devient monoatomique. Enlevez-lui 2 atomes d'hydrogène, il devient diatomique; il pourra se combiner maintenant avec 2 atomes de chlore ou se substituer à 2 atomes d'hydrogène.

L'existence bien démontrée de radicaux polyatomiques a fait naître l'idée d'éléments polyatomiques. La théorie des équivalents nous représente les atomes des corps simples comme aptes à se remplacer dans

toutes les combinaisons, suivant de certaines proportions fixes. Mais ces proportions ne représentent pas les atomes d'une manière rigoureuse. Ceux-ci ne sont pas équivalents entre eux, puisqu'ils ne se combinent ou ne se remplacent pas toujours dans le rapport de 1 à 1.

Le chlore, l'oxygène, l'azote diffèrent par leur pouvoir de combinaison à l'égard de l'hydrogène, et c'est ce pouvoir de combinaison qu'on nomme atomicité.

Mais le fait des proportions multiples nous montre, d'un autre côté, que le pouvoir de combinaison d'un corps à l'égard d'un autre s'épuise par degrés, jusqu'à ce qu'il atteigne un maximum qu'il ne dépassera pas. Pour chaque corps déterminé, ce pouvoir de combinaison s'exerce d'ailleurs d'une manière différente, suivant la nature des corps qui entrent en combinaison avec le premier. Le phosphore ne peut s'unir qu'à 3 atomes d'hydrogène; il peut se combiner avec 5 atomes de chlore. Il est donc difficile d'admettre que le pouvoir de combinaison soit quelque chose d'absolu. C'est une propriété inhérente aux atomes et qui dépend probablement de leur structure. A ce point de vue elle est invariable, aussi invariable que le poids atomique. Mais comme elle ne peut se manifester que par l'intervention d'autres atomes, il est clair qu'elle est influencée par les propriétés de ces autres atomes, par leur structure, leur forme peut-être. A ce point de vue, ses manifestations sont variables. Ce qu'il importe de définir, c'est le rôle que joue un atome donné dans une combinaison, quelle est l'atomicité qu'il y exerce. Résoudre cette question, c'est établir les rapports réciproques entre les atomes dans chaque combinaison et arriver par conséquent à la détermination de l'arrangement moléculaire, de la structure atomique, notions si importantes dans l'interprétation des isoméries.

Telles sont les vues que j'ai développées. Je n'ai point de raison pour les modifier aujourd'hui.

La troisième partie de cet écrit traite de l'alliance de la chimie minérale et de la chimie organique. J'y montre principalement le rôle des éléments polyatomiques dans la structure des molécules complexes. La complication d'un très-grand nombre de composés minéraux et organiques est due à la présence dans leurs molécules d'éléments doués de plusieurs atomicités, et capables par conséquent d'annexer d'autres atomes ou des groupes d'atomes faisant fonctions d'éléments. C'est un

développement de cette idée fondamentale de M. Kekulé qui explique la complication des molécules organiques par la nature tétratomique du carbone, les atomes de ce corps étant capables non-seulement d'attirer d'autres atomes, mais encore de se souder à eux-mêmes, pour épuiser la force de combinaison qui réside en eux.

LXVIII.

Sur l'atomicité des éléments.

(Bulletin de la Société Chimique, tome II, page 247; 1864.)

J'avais défini l'atomicité : l'équivalence des atomes, leur valeur de combinaison et de substitution. Je développe dans cette Note le sens que j'attache à cette définition différente de celle qu'ont donnée d'autres chimistes, notamment MM. Kekulé et Foster.

Je combats l'idée d'attribuer à chaque élément, d'une manière absolue, une atomicité déterminée, idée d'après laquelle le phosphore et l'azote seraient triatomiques, l'iode monoatomique. Je dis que les deux premiers jouent le rôle d'éléments triatomiques dans leurs combinaisons avec l'hydrogène; d'éléments pentatomiques, le premier dans le pentachlorure de phosphore, le second dans le chlorure d'ammonium; que l'iode est monoatomique dans ICl, triatomique dans ICl^3 ; je combats l'idée de M. Kekulé de considérer ces dernières combinaisons comme *moléculaires*, c'est-à-dire comme formées de la juxtaposition de 2 molécules. Je donne la preuve de la triatomicité de l'iode dans le trichlorure, en rappelant qu'à ce triiodure correspond le triacétate de M. Schützenberger.

J'ajoute que la densité de vapeur du perchlorure de phosphore à de basses températures montre que cette vapeur renferme réellement la combinaison atomique $PhCl^5$, mélangée avec les produits de sa dissociation $PhCl^3 + Cl^2$.

En terminant je m'exprime ainsi : « Ce qu'il importe de considérer dans les combinaisons chimiques, c'est le rôle que jouent les éléments et surtout les éléments polyatomiques qui servent de lien à la molécule, qui en unissent les différentes parties. Pour me rendre compte de la structure de ces édifices souvent si complexes, je n'ai pas à me préoc-

cuper du pouvoir de combinaison virtuel des éléments, de je ne sais quelle atomicité absolue et idéale, mais du pouvoir de combinaison dont chaque élément fait preuve *actuellement*. Dans un composé donné, ce pouvoir se manifeste d'une certaine manière; il se manifeste autrement dans un autre composé. Ainsi l'atomicité des éléments varie suivant les combinaisons. Elle s'accroît par degrés, comme nous le montre la loi de Dalton; elle varie aussi suivant la nature des combinaisons : Az s'unit à H^3, mais non à H^5, tandis qu'il se combine avec $H^4 + Cl$. Fe s'unit à S^2 et non à Cl^4, Pb à Et^4 et non à Cl^4. »

LXIX.

Sur les densités de vapeur anomales.

(Comptes rendus, tome LX, page 728; 1865.)

Le système de poids atomiques et la notation qui sont généralement adoptés aujourd'hui reposent sur un ensemble de considérations physiques et chimiques parmi lesquelles les arguments tirés des densités de vapeur occupent le premier rang. En effet, pour déterminer les grandeurs relatives des molécules, on se fonde sur une proposition qui a été émise d'abord par le chimiste italien Avogrado et qu'on peut énoncer ainsi : si 1 atome d'hydrogène occupe 1 volume, les molécules de tous les corps simples et composés doivent occuper 2 volumes. Il ne s'agit ici, bien entendu, que de substances capables de prendre la forme gazeuse sans se décomposer.

La célèbre proposition que nous venons de rappeler souffre des exceptions, parmi lesquelles on a souvent cité l'acide sulfurique hydraté, le perchlorure de phosphore, l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, le sel ammoniac et beaucoup de composés analogues. Plusieurs chimistes ont émis l'opinion que ces exceptions étaient plus apparentes que réelles. Ils admettent que les corps dont il s'agit éprouvent à la température où l'on détermine leur densité de vapeur une décomposition qui les scinde en 2 molécules, prêtes à se combiner de nouveau pendant le refroidissement, de telle sorte qu'il ne reste plus de trace de la décomposition ou de la dissociation, pour me servir de l'heureuse expression de mon savant ami M. H. Sainte-Claire Deville.

Cette interprétation a été constatée par d'autres chimistes, et il faut dire qu'elle a manqué d'abord de preuves expérimentales. J'ai été assez heureux pour apporter dans le débat une preuve de cette nature. J'ai rencontré des corps qui offrent et qui conservent, à une certaine distance de leur point d'ébullition, la densité de vapeur qu'on peut appeler normale, parce qu'elle est en harmonie avec la grandeur moléculaire déterminée par les considérations chimiques. Ces mêmes corps présentent à des températures plus élevées une densité de vapeur qui décroît sans cesse.

Ces substances sont le chlorhydrate, le bromhydrate et l'iodhydrate d'amylène. Je pense avoir démontré que le décroissement de la densité de vapeur est dû à une décomposition qui devient plus complète à mesure que la température s'élève, les corps dont il s'agit se dédoublant en acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et en amylène. Pendant le refroidissement, l'amylène s'unit de nouveau à ces hydracides, mais dans le cas du chlorhydrate cette union n'est pas complète, il reste un certain volume de gaz chlorhydrique non combiné. C'est comme un témoin de la décomposition.

LXX.

Sur les densités de vapeur anomales.

(Comptes rendus, tome LXII, page 1182.)

M. H. Sainte-Claire Deville ayant élevé quelques objections contre l'interprétation que je viens de rappeler, j'ai entrepris de nouvelles expériences sur le bromhydrate d'amylène et les corps analogues. Mon savant ami avait pensé que la véritable densité de vapeur de ces corps pouvait être la densité la plus faible observée aux températures les plus élevées, ces vapeurs présentant l'anomalie qu'offre celle de l'acide acétique, et ne prenant leur expansion normale qu'à une grande distance du point d'ébullition. Selon moi, au contraire, elles sont décomposées, dissociées à ces hautes températures. Je l'ai prouvé en montrant que, lorsqu'elles se rencontrent dans ces conditions, elles ne dégagent pas de chaleur, tandis que leur mélange à des températures plus basses donne lieu à une élévation sensible de température.

CHIMIE APPLIQUÉE A LA PHYSIOLOGIE

ET

A LA PATHOLOGIE.

LXXI.

Sur la putréfaction de la fibrine.

(Thèse inaugurale; Strasbourg, 1843. — Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome XI, page 253.)

Lorsqu'on abandonne la fibrine fraîche et humide à elle-même pendant les chaleurs de l'été, elle se transforme peu à peu en un liquide épais et infect, dans lequel j'ai constaté la présence d'acides gras volatils, tels que les acides butyrique et acétique, et de l'albumine soluble. La formation de l'acide butyrique et de ses homologues, aux dépens des éléments des matières albuminoïdes, a été observée depuis dans diverses circonstances et par un grand nombre de chimistes (Boussingault, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XIV, page 482).

Quant au fait de la transformation de la fibrine en albumine, fait que j'ai observé le premier (*loco cit.*, 1843), il a été confirmé par M. Liebig (1).

LXXII.

Sur l'albumine soluble.

(Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome XII, page 217.)

Je décris dans cette Note un procédé propre à séparer l'albumine, sans la transformer dans sa modification insoluble, de toutes les matières

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXXIII, page 127.

inorganiques avec lesquelles elle se trouve ordinairement mélangée ou combinée.

Ce procédé consiste à précipiter l'albumine du blanc d'œuf par le sous-acétate de plomb, et à décomposer ce précipité par l'acide carbonique. La réaction sur laquelle il est fondé permet de distinguer et de séparer l'albumine du blanc d'œuf de celui du sérum. En effet, j'ai constaté que le précipité formé par le sous-acétate de plomb dans le sérum du sang n'est pas décomposé par l'acide carbonique.

LXXIII.

Sur la matière gélatineuse du cancer colloïde.

(Journal de Virchow, tome III, 1851.)

J'ai démontré que la matière gélatineuse qui forme le cancer colloïde se distingue des matières neutres azotées que renferme l'organisme des animaux supérieurs. Elle ne contient en effet que 7 pour 100 d'azote, et se rapproche par sa composition de la chitine, qui forme, comme on sait, la substance des élytres des Coléoptères.

LXXIV.

Sur la présence de l'urée dans le chyle et dans la lymphe.

(Bulletin de l'Académie de Médecine, tome XXII, page 784.)

On voyait il y a quelques années à Alfort un taureau carnivore auquel on avait pratiqué une fistule du canal thoracique. M. Bérard ayant mis à ma disposition environ 700 grammes de chyle provenant de ce taureau, j'ai pu en extraire de l'urée à l'état cristallisé. J'ai évalué à près de 2 millièmes la proportion d'urée que ce chyle renfermait. Depuis j'ai retrouvé l'urée non-seulement dans le chyle, mais encore dans la lymphe du chien et du cheval. Je tire de ces faits cette conséquence, que l'urée se forme dans l'économie, non pas dans le

système capillaire, mais dans l'intimité de tous les tissus, où les veines et les lymphatiques l'absorbent pour la verser dans le torrent de la circulation.

Qu'il me soit permis d'ajouter que depuis le 1er janvier 1852 je rédige, dans les *Annales de Chimie et de Physique,* un Bulletin mensuel ayant pour objet l'analyse des *Mémoires sur la Chimie* publiés à l'étranger. J'ai souvent accompagné ces articles de notes qui ont été reproduites par les journaux scientifiques allemands.



PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS, SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER, rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.